This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

OIPE JC177 NOV 28 2003 PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit	:	**Customer No. 035811**
Examiner	:	
Serial No.	: 10/681,693	
Filed	: October 7, 2003	
Inventors	: Seiji Ishikawa	
	: Yuji Matsui	
	: Yoshiki Tanaka	
	: Masahiro Naiki	
Title	: INK CAPABLE OF PRINTING FINE	
	: PATTERN AND PRINTED MATTER	Docket No.: 1364-03
	:	Confirmation No.:
	:	
		Dated: November 26, 2003

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

For

Postcard
Claim for Priority Under 35 U.S.C. §119
Certified Copy of Japanese Appln. No. 2002-295891

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date appearing below.

Name of Applicant, Assignee, Applicant's Attorney
or Registered Representative:

Piper Rudnick LLP
Customer No. 035811

By: _____

Date: 26 NOV 2003

OIPE JC177
NOV 28 2003
PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit	:	**Customer No. 035811**
Examiner	:	
Serial No.	: 10/681,693	
Filed	: October 7, 2003	
Inventors	: Seiji Ishikawa	
	: Yuji Matsui	
	: Yoshiki Tanaka	
	: Masahiro Naiki	
Title	: INK CAPABLE OF PRINTING FINE	
	: PATTERN AND PRINTED MATTER	Docket No.: 1364-03
	:	Confirmation No.:
	:	
		Dated: November 26, 2003

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-295891, filed October 9, 2002, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,

T. Daniel Christenbury
Reg. No. 31,750
Attorney for Applicants

TDC:ks
(215) 656-3381

10/681,693

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: ２００２年１０月　９日

出願番号
Application Number: 特願２００２－２９５８９１

[ST. 10/C]: [ＪＰ２００２－２９５８９１]

出願人
Applicant(s): 宇部興産株式会社

２００３年１０月２７日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

【書類名】　特許願

【整理番号】　SOPA0211

【あて先】　特許庁長官殿

【国際特許分類】　C09D 11/02

C08L 87/00

C08L 79/08

【発明者】

【住所又は居所】　千葉県千葉市美浜区磯辺７－７－１４

【氏名】　石川　誠治

【発明者】

【住所又は居所】　山口県宇部市亀浦３丁目７－４３－７

【氏名】　松井　勇二

【発明者】

【住所又は居所】　山口県宇部市大字小串１９７８－１０　宇部興産株式会社宇部ケミカル工場内

【氏名】　田中　芳樹

【発明者】

【住所又は居所】　山口県宇部市大字小串１９７８－９６　宇部興産株式会社宇部研究所内

【氏名】　内貴　昌弘

【特許出願人】

【識別番号】　000000206

【氏名又は名称】　宇部興産株式会社

【代表者】　常見　和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】　012254

【納付金額】　21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】　明細書　1

【物件名】　図面　1

【物件名】　要約書　1

【プルーフの要否】　要

【書類名】　明細書

【発明の名称】　微細なパターンが印刷可能なインキおよび印刷物

【特許請求の範囲】

【請求項１】樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成され、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角が１５°以上であるインキ。

【請求項２】印刷時の温度において、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１００００～３０００００ポイズであり且つ周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１０００～３００００ポイズであることを特徴とする前記請求項１に記載のインキ。

【請求項３】印刷時の温度において、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が、周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）の４～１６倍であることを特徴とする請求項１～２のいずれかに記載のインキ。

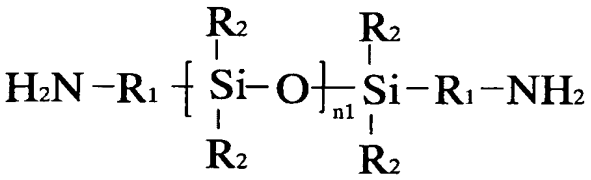
【請求項４】樹脂成分が、１００～２１０℃の温度範囲において実質的に熱硬化反応をおこすように構成されている前記請求項１～３のいずれかに記載のインキ。

【請求項５】樹脂成分の硬化反応が、芳香族ジカルボン酸無水物基又は芳香族ジカルボン酸ハーフエステル化物とエポキシ基又はブロックされたイソシアネート基との反応、ブロックされたイソシアネート基と水酸基又はカルボキシル基との反応、または、前記反応のいずれかの組合せによって実質的に起るように構成されたことを特徴とする前記請求項１～４のいずれかに記載のインキ。

【請求項６】樹脂成分１００重量部に対して、平均粒子径が１．０μｍ未満の微細な充填材を３０～３００重量部含むことを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のインキ。

【請求項７】樹脂成分が、（ａ）テトラカルボン酸成分と、一般式（１）で示されるジアミノポリシロキサンを含むジアミン成分とからなるポリイミドシロキサン、（ｂ）エポキシ化合物及び／又はブロック多価イソシアネートとを含んでいることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のインキ。

【化１】



一般式(1)

（式中、Ｒ１は２価の炭化水素基又は芳香族基を示し、Ｒ２はそれぞれが独立に１価の炭素水素基又は芳香族基を示し、ｎ１は３～３０の整数を示す。）

【請求項８】ポリイミドシロキサンのジアミン成分として、側鎖に水酸基及び／又はカルボキシル基を有する芳香族系ジアミンを含むことを特徴とする請求項７に記載のインキ。

【請求項９】請求項１～８のいずれかに記載のインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで６０～２１０℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする硬化した塗膜からなる印刷物の製造方法。

【請求項１０】請求項１～８のいずれかに記載のインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで加熱処理して得られた硬化した塗膜からなる印刷物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角を１５°以上にすることができるインキに関し、特に、微細なパターンを有する硬化した塗膜を簡便で環境により適合した工程で経済的に形成することができるインキ、そのインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで加熱処理して硬化した塗膜からなる印刷物を製造する方法、及び、そのインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで加熱処理して得られた硬化した塗膜からなる印刷物に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来、基材表面に微細なパターンを持った薄い絶縁層などの塗膜を形成する方法として、感光性樹脂からなるインキを用いる方法がある。

例えば、光硬化性樹脂からなるインキを用いた場合は、インキを塗布後、パターンを形成する部分に紫外線などの光を照射して樹脂を硬化させ、不要部分を現像や有機溶剤による洗浄などの工程によって除去する方法である。この方法は、光の照射によって所定パターンが形成されるので、その硬化した塗膜のエッジ部は塗布面に対してほぼ垂直になり、微細で高精細なパターンの硬化した塗膜を容易に得ることができる。このため、微細化及び高精度が要求されている分野において、例えば、半導体装置の製造工程やＩＣ実装部品の絶縁層及び液晶などの表示装置のカラーフィルターのブラックマトリックス層を形成するために多用されている。

しかしながら、この方法は、塗布工程、露光工程、現像工程、洗浄工程、及び、乾燥又は加熱処理工程などの複雑でコストが掛かる工程が必要であり、更に、現像や洗浄に伴ってアルカリ液などを含む大量の廃液が生じるなどの問題があった。

【０００３】

熱硬化性樹脂からなるインキを用いても基材表面に絶縁層などの塗膜を形成することはできる。しかし、通常の熱硬化性樹脂組成物は、スクリーン印刷法によって微細なパターンに印刷することが容易ではない。また、印刷できた場合も次の加熱処理によって塗膜が流動化して、加熱処理後の硬化した塗膜のエッジ部は印刷面に対して１０°未満の極めて小さな傾斜角を持ったなだらかな傾斜面を形成する。このため、例えば、厚さが数μｍ～数十μｍ程度の硬化した塗膜を形成する場合に、幅が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度のライン状の硬化した塗膜、径が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度の円形の硬化した塗膜、幅が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度のライン状のスペースを持った硬化した塗膜、或は、径が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度の円形のスペースをもった硬化した塗膜などからなる微細なパターンを持った印刷物を得るのは困難であった。

【０００４】

熱硬化性樹脂からなるインキを用いて基材表面に電気電子部品の絶縁層として好適な硬化した塗膜を形成することは既に検討されている。このような絶縁層と

して好適な硬化した塗膜を形成することができるインキとして、樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成された組成物は既に種々知られている。これらはスクリーン印刷法によって印刷可能である。（例えば、特許文献１参照。）しかしながら、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理することによって硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角を１５°以上にすることができ、前記のような微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を製造することが可能なインキについて具体的に示したものはなかった。

【０００５】

【特許文献１】

特開平９－１１８８０７号公報（第２－１０頁）

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、感光性樹脂からなるインキを用いた場合のような複雑でコストが掛かる工程が不必要で、且つ、大量の廃液が生じることなしに、スクリーン印刷法による印刷および加熱処理によって容易に微細なパターンをもった硬化した塗膜からなる印刷物を製造することができるインキを提供することを目的とする。また、本発明は、前記インキをスクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理することによって前記のような微細なパターンの硬化した塗膜からなる印刷物を製造する方法、及び、前記インキを基材表面にスクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られた硬化した塗膜からなる印刷物を提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成され、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角が１５°以上であるインキに関する。

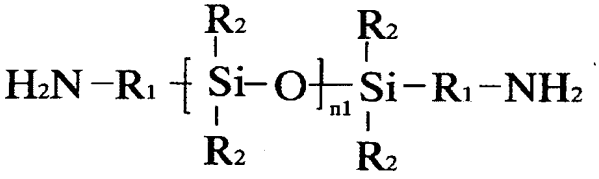
特に、印刷時の温度において、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１００００～３０００００ポイズであり且つ周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１０００～３００００ポイズであるインキ、印

刷時の温度において、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が、周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）の４～１６倍であるインキ、樹脂成分が１００～２１０℃の温度範囲において実質的に熱硬化反応をおこすインキ、樹脂成分の硬化反応が芳香族ジカルボン酸無水物基又は芳香族ジカルボン酸ハーフエステル化物とエポキシ基又はブロックされたイソシアネート基との反応、ブロックされたイソシアネート基と水酸基又はカルボキシル基との反応、または、前記反応のいずれかの組合せによって実質的に起るインキ、および、樹脂成分１００重量部に対して平均粒子径が１．０μｍ未満の微細な充填材を３０～３００重量部含むインキに関する。

【０００８】

また、樹脂成分が、（ａ）テトラカルボン酸成分と、一般式（１）で示されるジアミノポリシロキサンを含むジアミン成分とからなるポリイミドシロキサン、（ｂ）エポキシ化合物及び／又はブロック多価イソシアネートとを含んでいるインキ、

【化２】



一般式(1)

（式中、R_1は２価の炭化水素基又は芳香族基を示し、R_2はそれぞれが独立に１価の炭素水素基又は芳香族基を示し、ｎ１は３～３０の整数を示す。）
および、ポリイミドシロキサンのジアミン成分として側鎖に水酸基及び／又はカルボキシル基を有する芳香族系ジアミンを含むインキに関する。

更に、前記のいずれかのインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで６０～２１０℃の温度範囲で加熱処理することを特徴とする硬化した塗膜からなる印刷物の製造方法、および、前記のいずれかのインキをスクリーン印刷法により印刷し次いで加熱処理して得られた硬化した塗膜からなる印刷物に関する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明は、樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成され、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角が１５°以上、好ましくは２０°、特に３０°以上であるインキである。

本発明において、硬化した塗膜のエッジ部の傾斜角度は、図１の概略の断面図で示すように、硬化した塗膜の厚さが５～１０μm程度のときの印刷面（基材表面）と硬化した塗膜の傾斜面とがなす角度であって、厚みの上部３０％と下部２０％とを除いた中央部５０％部分の範囲での平均角度とする。また、本発明では、ガラス基板にスクリーン印刷法によって印刷し加熱処理した硬化した塗膜のエッジ部の断面を走査型電子顕微鏡で観察して測定した。

【００１０】

従来の熱硬化性樹脂からなるインキでは、スクリーン印刷法などによって微細なパターンに印刷することは可能であるが、乾燥や硬化反応をおこなうために加熱処理をすると、塗膜は流動化して印刷時の形態を保持できず、硬化した塗膜のエッジ部は印刷面に対して極めて小さな傾斜角を持ったなだらかな傾斜面になる。すなわち、印刷時の塗膜は広がりスペースは埋まってしまうから、微細なパターンや高精度のパターンをもった硬化した塗膜からなる印刷物を得ることはできない。

本発明のインキをスクリーン印刷法で印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜は、加熱処理によっても印刷時の形態を保持し易く、エッジ部の印刷面に対する傾斜角度は１５°以上、好ましくは２０°以上、特に３０°以上を保持するので、微細なパターンを高精度で形成することができる。このため、例えば、厚さが数μm～数十μm程度の硬化した塗膜を形成する場合に、幅が３０μm程度以下好ましくは２０μm～５μm程度のライン状の硬化した塗膜、径が３０μm程度以下好ましくは２０μm～５μm程度の円形の硬化した塗膜、幅が３０μm程度以下好ましくは２０μm～５μm程度のライン状のスペースを持った硬化した塗膜、或は、径が３０μm程度以下好ましくは２０μm～５μm程度の円形のスペースをもった硬化した塗膜などからなる微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を得ることができる。

【００１１】

また、本発明のインキは、印刷時の温度において、、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１００００～３０００００ポイズ、好ましくは２００００～２０００００ポイズの範囲であり、且つ、周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１０００～３００００ポイズ、好ましくは２０００～２００００ポイズの範囲であることが好適である。

印刷時の温度において、、周波数１０ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が３００００ポイズ以下であれば、常温でスクリーン印刷法によって微細なパターンに印刷することができるが、複素粘性率（η^*）が３００００ポイズを越えると版離れが悪くなったり、スキージで印刷面全体にインクを均一に押し広げるのが容易ではなくなったり、また、得られた硬化した塗膜表面の凹凸が激しくなるなどの問題が生じるので、スクリーン印刷法で印刷することが困難になる。一方、複素粘性率（η^*）が１０００ポイズ未満のものは、粘度が低過ぎて、印刷後の加熱処理工程において塗膜が容易に流動化するので微細なパターンを持った硬化した塗膜を得ることが難しい。

印刷時の温度において、、周波数１ｒａｄ／ｓｅｃのときの複素粘性率（η^*）が１００００以上であれば、印刷後の加熱処理工程において塗膜の流動化が抑制されるので、硬化した塗膜のエッジ部は印刷面に対する傾斜角度が１５°以上、好ましくは２０°以上、特に３０°以上にすることが容易になる。複素粘性率（η^*）が１００００ポイズ未満では、印刷後の加熱処理工程における塗膜の流動化を抑制できないので、硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角度が極めて小さくなって微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を得ることは難しい。一方、複素粘性率（η^*）が３００００ポイズを越えると、充填材やその他の添加剤などを均一に混合することが困難になるなどの製造上の問題が生じるので好ましくない。

【００１２】

本発明において、印刷時の温度とは、本発明のインキがスクリーン印刷法によって印刷されるときの温度であって、通常、０℃～６０℃の温度範囲のいずれかの温度であり、好ましくは１０℃～４０℃の温度範囲のいずれかの温度であり、

特に２０℃～３０℃の温度範囲のいずれかの温度である。

【００１３】

更に、本発明のインキは、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃの複素粘性率（η^*）が、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃの複素粘性率（η^*）に対して４～１６倍程度、特に４～１１倍程度であることが好適である。この複素粘性率（η^*）の比が４倍未満では、スクリーン印刷法によって微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を得るのは難しくなる。また、１６倍を越えるインキを得ることは容易ではない。すなわち、本発明のインキは、印刷される時のようにある程度のずり応力が加えられたときには比較的低粘性を示し、一方、静置された時のようにずり応力がほとんど加えられないときにはその数倍以上の比較的大きな粘性を持つことが好適である。

【００１４】

本発明のインキを構成する樹脂成分は、熱硬化反応性を有する樹脂を含んで構成されることが好ましく、特に、前記熱硬化反応性を有する樹脂が１００～２１０℃の温度範囲において実質的に熱硬化反応をおこすように構成されていることが好適である。

１００℃未満で実質的な硬化反応が起る場合は、そのインキを長期間保持するとゲル化や高粘度化し易くなるし、更に、印刷工程中にゲル化や高粘性化してスクリーン印刷法による印刷を安定しておこなうことが難しくなる。また、２１０℃を越える温度で実質的な硬化反応が起る場合は、２１０℃を越える温度まで加熱するための加熱装置が必要になるので設備上及び作業上好ましくない。更に、同時に加熱処理される塗膜以外の材料や部品に高温度の熱による問題を生じる可能性があるので好ましくない。

【００１５】

本発明のインキを構成する樹脂成分として好適な熱硬化性樹脂は、具体的には、芳香族ジカルボン酸無水物基又は芳香族ジカルボン酸ハーフエステル化物とエポキシ基又はブロックされたイソシアネート基との反応、ブロックされたイソシアネート基と水酸基又はカルボキシル基との反応、エポキシ基とアミド基との反応、または、前記反応のいずれかの組合せによって実質的に熱硬化反応が起るよ

うな樹脂成分で構成されることが好適である。

これらの組合せは、いずれも１００℃未満の温度では実質的な熱硬化反応が起らず、１００～２１０℃の温度範囲において容易に熱硬化反応がおこる。

【００１６】

本発明のインキは、樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成され、前記樹脂成分は、具体的には、（ａ）テトラカルボン酸成分と、一般式（１）で示されるジアミノポリシロキサンを含むジアミン成分とからなるポリイミドシロキサン、（ｂ）エポキシ化合物及び／又はブロック多価イソシアネート、及び、必要に応じて（ｃ）有機溶媒とを含んで構成されたものを好適に用いることができる。

この樹脂成分からなるインキは、得られる硬化した塗膜が、電気絶縁性などの電気特性、他の材料に対する密着性、耐熱性、耐ハンダ性、耐屈曲性、及び、耐湿性などの特性において優れているので、半導体装置の製造工程やＩＣ実装部品の絶縁層及び液晶など表示装置のカラーフィルターのブラックマトリックス層を形成するため特に好適に用いることができる。

以下、限定するものでないが、この樹脂成分からなるインキに基づいて本発明を更に説明する。

【００１７】

前記ポリイミドシロキサンは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル、好適にはジアミン成分１モルに対してテトラカルボン酸成分が１．０～１．２モル程度のモル比の割合で用いて、有機溶媒中で反応して得ることができる。テトラカルボン酸成分のモル比の割合が前記よりも多くなるとポリイミドシロキサンの粘度が小さくなり過ぎて、得られたポリイミドシロキサンからなるインキの印刷性が低下するので好ましくない。

ポリイミドシロキサンとしては、対数粘度（０．５ｇ／１００ｍｌ）が０．０５～３、特に、０．１～１のものが好ましい。

【００１８】

前記ポリイミドシロキサンは、テトラカルボン酸成分と一般式（１）で示されるジアミノポリシロキサンを含むジアミン成分とを、例えば１０℃～８０℃程度の比較的低温で反応させてポリアミック酸とし、次いで、前記ポリアミック酸を

熱イミド化又は化学イミド化して得ることができる。あるいは、ポリアミック酸とする工程を省略して、有機溶媒中例えば１３０℃～２５０℃程度の比較的高温で重合且つイミド化する一段反応によって得ることができる。

前記テトラカルボン酸成分とジアミン成分との反応は、ランダム反応およびブロック反応のいずれでも構わない。例えば、ジアミン種ごとに別々に反応したホモ反応物を混合（場合により再結合反応を伴う。）しても構わない。また、予めテトラカルボン酸過剰で調製した酸末端オリゴマーとジアミン過剰で調整したアミン末端オリゴマーとを酸成分とジアミン成分とが略等モルになるように混合して更に反応しても構わない。

生成したポリイミドシロキサンは溶液から単離することなくそのまま用いることができる。

【００１９】

前記ポリイミドシロキサンのテトラカルボン酸成分としては、例えば、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、ピロメリット酸、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸、１，２，４，５－ナフタレンテトラカルボン酸、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸、２，２－ビス（２，５－ジカルボキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）エタン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホンなどの芳香族テトラカルボン酸、その酸二無水物あるいはそのエステル誘導体や、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸などの脂環族系テトラカルボン酸、その酸二無水物あるいはそのエステル誘導体を好適に挙げることができる。

【００２０】

前記テトラカルボン酸成分は、１種を単独で使用してもよく、あるいは、２種以上を組合せて使用しても構わない。

２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸、３，３，４，４－ベンゾ

フェノンテトラカルボン酸、及び、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル、それらの酸二無水物あるいはそれらのエステル誘導体を用いると、溶媒への高い溶解性によって高濃度のポリイミドシロキサン溶液を得ることができ、また、耐熱性が高い絶縁膜を得ることができるので特に好適である。

【００２１】

前記テトラカルボン酸成分は、ジアミンと反応させることが容易なテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

また、テトラカルボン酸二無水物の使用量がジアミンに対して１．０５倍モル以上で、未反応無水環が残存するような場合には、そのまま使用しても構わないが、エステル化剤で開環ハーフエステル化してもよい。エステル化剤であるアルコール類の使用量は、過剰なテトラカルボン酸二無水物の１．１～２０倍当量、特に、１．５～５倍当量であることが好ましい。アルコール類の割合が少ないと、未反応の無水環が多量に残って、インキとしたときに貯蔵安定性が劣るものとなり、過剰のアルコール類は貧溶媒となって固形分濃度を低くすることになってスクリーン印刷法による塗膜の形成が容易でなくなるので好ましくない。

エステル化剤を用いた場合は、反応溶液をそのまま用いても構わないが、過剰のアルコール類を加熱や減圧留去して使用することもできる。

【００２２】

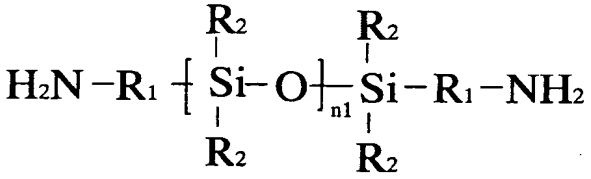
前記ポリイミドシロキサンのジアミン成分は、前記ジアミノポリシロキサン４５～９５モル％、極性基を有する芳香族ジアミン０．５～４０モル％、及び、複数のベンゼン環を有するジアミン０～５０モル％とからなることが特に好適である。いずれかの成分が多過ぎたり少な過ぎたりしてこの範囲から外れると、例えば、得られるポリイミドシロキサンの有機溶媒に対する溶解性が低下したり、他の有機成分との相溶性が悪くなったり、更に、該ポリイミドシロキサンを用いたインキを印刷後加熱処理して得られる硬化した塗膜が、曲率半径が小さくなってカールを生じやすくなったり、耐屈曲性、密着性、耐熱性、又は、耐湿性が低下する。

【００２３】

前記ポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成するジアミノポリシロキサン

は、一般式（１）で示される化合物であるが、好ましくは、前記式中Ｒ１は炭素数１～５の２価の炭化水素基又はフェニル基、特にプロピレン基であり、前記式中Ｒ２は炭素数１～５のアルキル基又はフェニル基であり、前記式中ｎ１は４～３０、特に４～２０である。尚、ジアミノポリシロキサンが２種以上の混合物からなる場合は、ｎ１はアミノ当量から計算される。

【化３】



一般式（１）

（式中、Ｒ１は２価の炭化水素基又は芳香族基を示し、Ｒ２はそれぞれが独立に１価の炭素水素基又は芳香族基を示し、ｎ１は３～３０の整数を示す。）

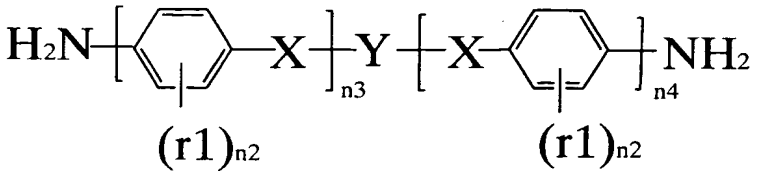
【００２４】

前記ジアミノポリシロキサンの具体的化合物の例としては、α，ω－ビス（２－アミノエチル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノフェニル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノ－３－メチルフェニル）ポリジメチルシロキサン、α，ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジフェニルシロキサン、α，ω－ビス（４－アミノブチル）ポリジメチルシロキサンなどを挙げることができる。

【００２５】

前記ポリイミドシロキサンのジアミン成分を構成する極性基を有する芳香族ジアミンは、好ましくは一般式（２）で示される化合物である。

【化４】



一般式（２）

（式中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に直接結合、ＣＨ２、Ｃ（ＣＨ３）２、Ｃ（

ＣＦ３）２、Ｏ、ベンゼン環、ＳＯ２を示し、ｒ１はＣＯＯＨ又はＯＨを示し、ｎ２は１又は２であり、ｎ３、ｎ４はそれぞれ独立に０、１又は２、好ましくは０又は１であり、ｎ３及びｎ４の少なくとも一方は１又は２である。）

【００２６】

前記極性基を有する芳香族ジアミン化合物としては、２，４－ジアミノフェノールなどのジアミノフェノール化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジハイドロキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラハイドロキシビフェニルなどのヒドロキシビフェニル化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジハイドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジハイドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジハイドロキシジフェニルメタン、２，２－ビス〔３－アミノ－４－ハイドロキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－アミノ－３－ハイドロキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－アミノ－４－ハイドロキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラハイドロキシジフェニルメタンなどのヒドロキシジフェニルアルカン化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジハイドロキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラハイドロキシジフェニルエーテルなどのヒドロキシジフェニルエーテル化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジハイドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラハイドロキシジフェニルスルホンなどのヒドロキシジフェニルスルホン化合物類、２，２－ビス〔４－（４－アミノ－３－ハイドロキシフェノキシ）フェニル〕プロパンなどのビス（ハイドロキシフェノキシフェニル）アルカン化合物類、４，４’－ビス（４－アミノ－３－ハイドロキシフェノキシ）ビフェニルなどのビス（ハイドロキシフェノキシ）ビフェニル化合物類、ビス〔４－（４－アミノ－３－

ハイドロキシフェノキシ）フェニル〕スルホンなどのビス（ハイドロキシフェノキシフェニル）スルホン化合物類などのＯＨ基を有するジアミン化合物を挙げることができる。

【００２７】

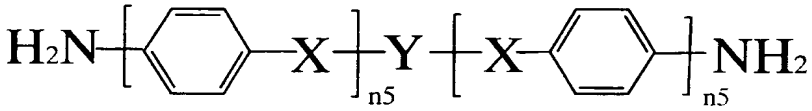
更に、前記極性基を有する芳香族ジアミン化合物としては、３，５－ジアミノ安息香酸、２，４－ジアミノ安息香酸などのベンゼンカルボン酸類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシビフェニル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシビフェニル化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルメタン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルメタン、２，２－ビス〔３－アミノ－４，－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－アミノ－３－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－アミノ－４－カルボキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシビフェニルなどのカルボキシジフェニルアルカン化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルエーテルなどのカルボキシジフェニルエーテル化合物類、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルスルホンなどのカルボキシジフェニルスルホン化合物類、２，２－ビス〔４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパンなどのビス（カルボキシフェノキシフェニル）アルカン化合物類、４，４’－ビス（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）ビフェニルなどのビス（カルボキシフェノキシ）ビフェニル化合物類、ビス〔４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル〕スルホンなどのビス（カルボキシフェノキシフェニル）スルホ

ン化合物類などのＣＯＯＨ基を有するジアミン化合物を挙げることができる。

【００２８】

前記ポリイミドシロキサンのジアミン酸成分を構成する複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミンは、好ましくは一般式（３）で示される化合物である。

【化５】



一般式(3)

（式中、Ｘ及びＹは、それぞれ独立に直接結合、CH_2、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$、Ｏ、ベンゼン環、SO_2を示し、ｎ５は１又は２である。）

【００２９】

前記複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミン化合物としては、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、ｏ－トリジンなどのベンゼン環を２個有する芳香族ジアミン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼンなどのベンゼン環を３個有する芳香族ジアミン、あるいはビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）ビフェニルなどのベンゼン環を４個有する芳香族ジアミンなどが挙げられる。

【００３０】

前記ポリイミドシロキサンを調製する反応に用いられる有機溶媒としては、含窒素系溶媒、例えばＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノー

ル、キシレノールなど、ジグライム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、テトラグライムなど、アセトン、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。好適には、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ,Ｎ－ジメチルスルホキシド、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、γ－ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを好適に使用することができる。また必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒やソルベントナフサ、ベンゾニトリルなど他の有機溶媒を併用してもよい。

【００３１】

前記樹脂成分として使用する多価イソシアネート化合物は、１分子中にイソシアネート基を２個以上有するものであり、イソシアネート基をブロック剤でブロックしたブロック多価イソシアネート化合物が好適に使用される。

前記多価イソシアネート化合物として、脂肪族、脂環族または芳香族のジイソシアネート等があり、具体的には、例えば、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロンジイソシアネート）、１，３－ビス（イソシアネートメチル）－シクロヘキサン、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等を挙げることが出来る。

更に、多価イソシアネート化合物は、脂肪族、脂環族または芳香族の多価イソシアネート化合物から誘導されるもの、具体的には、例えば、イソシアヌレート変性多価イソシアネート、ビュレット変性多価イソシアネート、ウレタン変性多価イソシアネート等であってもよい。

【００３２】

前記のブロック化剤としては例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピリジン系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して使用してもよい。

具体的なブロック化剤としては、アルコール系としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、２－エチルヘキサノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルピトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカプタン系として、ブチルメルカプタン、 ドデシルメルカプタン等、酸アミド系として、アセトアニリド、酢酸アミド、ε－カプロラクタム、δ－バレロラクタム、γ－ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、イミダゾール系として、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等、重亜硫酸塩として、重亜硫酸ソーダ等、ピリジン系として、２－ヒドロキシピリジン、２－ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【００３３】

前記樹脂成分として使用する多価イソシアネート化合物は、特に、ＢＵＲＮＯＣＫ　Ｄ－５５０（大日本インキ社製）、エラストロンＢＮ－Ｐ１７（第一工業製薬社製、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートブロック化体、ブロック化剤：オキシム系）、及び、エラストロンＢＮ－０４、ＢＮ－０８、ＢＮ－４４、ＢＮ－４５（いずれも第一工業製薬社製、ウレタン変性多価イソシアネートブッロク化体１分子当たり３～５官能、水エマルジョン品で乾燥単離後使用可能）が好適である。

【００３４】

また、前記樹脂成分がブロック化したイソシアネートを含んで構成された場合には、ブロック多価イソシアネート化合物のブロック化剤を解離して外すための解離触媒として、例えばジブチル錫ジラウレートなどを添加するのが好適である。解離触媒の量は多価イソシアネートブロック化体１００重量部に対して０～２５重量部程度が好ましい。

【００３５】

前記樹脂成分として使用するエポキシ化合物は、エポキシ当量が１００～１０００程度であって、分子量が３００～５０００程度である液状又は固体状のエポキシ樹脂が好ましい。例えば、ビスフェノールＡ型やビスフェノールＦ型のエポキシ樹脂、具体的には、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート８０６やエピコート８２５など、３官能以上のエポキシ樹脂、具体的には、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート１５２、エピコート１５４、エピコート１８０シリーズ、エピコート１５７シリーズ、エピコート１０３２シリーズ、チバガイギー社製のＭＴＯ１６３などを好適に挙げることができる。

本発明において、エポキシ樹脂とともに、ヒドラジド類、イミダゾール類などのエポキシ樹脂の硬化を促進する触媒成分を、触媒量が例えばエポキシ樹脂１００重量部に対して０．０１重量部好ましくは０．０１重量部以上且つ１０重量部以下好ましくは５重量部以下の程度用いてもよい。

【００３６】

本発明のインキは微細な充填材を含んで構成される。好ましくは、平均粒径（メジアン径）が１．０μｍ以下のもの特に平均粒径が０．０００１～０．４μｍの充填材を、樹脂成分１００重量部に対して２０重量部以上好ましくは３０重量部以上特に好ましくは４０重量部以上、且つ、３００重量部以下好ましくは２００重量部以下含むことが好適である。

更に、本発明のインキにおいては、平均粒径が０．４μｍ以下特に０．１μｍ以下の充填材を、少なくとも２０重量部以上特に３０重量部以上含むことが、インキの複素粘性率（η^*）を本特許の所定のものにするうえで重要である。

【００３７】

前記充填材は、有機系のものでも無機系のものでも構わないが、例えば、アエロジル、硫酸バリウム、球状シリカなどの無機充填剤、あるいは、有機化した粘土鉱物を好適に挙げることができる。充填材の形態は、特に限定はなく、球状、板状、層状などいずれでも構わない。

前記無機充填材の具体例としては、日本アエロジル社製のアエロジル　１３０（微粉末シリカ、平均粒径：１６ｎｍ）やアエロジル　５０（微粉末シリカ、平均粒径：３０ｎｍ）、堺化学工業社製の硫酸バリウム　Ｂ－３０（硫酸バリウム、平均粒径：０．３μｍ）、信越石英社製のアドマファイン　ＳＯ－Ｃ２（球状シリカ、平均粒径：０．５μｍ）などを好適に挙げることができる。

前記有機化した粘土鉱物は、層状粘土鉱物の層間に有機化合物及び／又は有機イオンを取り込んだ粘土－有機複合体であって、例えば、層状粘土鉱物の層間の交換性無機イオンを有機イオンによって置換することによって生成される。このような有機化された粘土鉱物は、結晶の層間隔が広がっていて一層又は数層の結晶単位でバラけ易くなっている。従って、樹脂組成物中では、平均粒径が０．１μｍ以下の微細な充填材になって分散する。

有機化した粘土鉱物の具体例としては、モンモリロナイトのアミノドデカン酸処理品、例えば、ナノコア（Ｎａｎｏｃｏｒ）社製のＮＡＮＯＭＥＲ　Ｉ．２４Ｔやコープケミカル社製のソマシフＭＥ－１００を好適に挙げることができる。

【００３８】

本発明のインキは、必要に応じて有機溶媒を含有することができる。有機溶媒としては、前記ポリイミドシロキサンを調製する際に用いた有機溶媒を使用することができるが、好適には、含窒素系溶媒、例えばＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－メチルカプロラクタムなど、含硫黄原子溶媒、例えばジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ヘキサメチルスルホルアミドなど、含酸素溶媒、例えばフェノール系溶媒、例えばクレゾール、フェノール、キシレノールなど、ジグライム系溶媒例えばジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコー

ルジメチルエーテル（トリグライム）、テトラグライムなど、アセトン、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフランなどを挙げることができる。特に、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ,Ｎ－ジメチルスルホキシド、Ｎ,Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、γ－ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを好適に使用することができる。

【００３９】

本発明のインキは、（ａ）ポリイミドシロキサン１００重量部に対して、（ｂ）多価イソシアネート化合物及び／又はエポキシ化合物２～４０重量部、（ｃ）微細な充填剤３０～３００重量部からなり、必要に応じて（ｄ）有機溶媒を含んで構成されることが好ましい。

【００４０】

多価イソシアネート化合物及び／又はエポキシ化合物の使用量が前記の範囲より多過ぎたり少な過ぎたりすると、硬化が不十分になったり、樹脂組成物がゲル化し易くなって貯蔵安定性に問題が生じたり、加熱処理後の塗膜の耐熱性や他の部材との接着性が低下する。従って、多価イソシアネート化合物及び／又はエポキシ化合物の使用量は前記範囲内が好ましい。

多価イソシアネート化合物とエポキシ化合物は、それぞれ単独で使用しても、併用しても構わない。併用する場合は、両者の使用量の合計が前記範囲内であることが好適である。

【００４１】

微細な充填剤の使用量が前記の範囲より少ないと、得られる樹脂組成物の粘度特性を所定のものに調整することが難しくなる。前記の範囲を越えると、均一な分散物を調製することが難しくなるし、得られた樹脂組成物は高粘度になり過ぎて印刷性が悪くなる。

また、有機溶媒の使用量はポリイミドシロキサン１００重量部に対して有機溶媒５０～２００重量部とすることが、インキとしての作業性や溶液物性、印刷及び加熱処理工程において塗膜形態を制御するうえから適当である。

【００４２】

本発明のインキは、前記の微細な充填材以外の充填材、顔料、染料、及び、消泡剤などを必要に応じて添加してもよい。微細な充填材以外の充填材としては、種類や形態には特に限定はないがスクリーン印刷法により印刷をおこなうことができる程度に粒径が小さいものがよい。

【００４３】

本発明のインキは、例えば、ポリイミドシロキサン、多価イソシアネート化合物及び／又はエポキシ化合物、微細な充填剤、および、必要に応じて有機溶媒の所定量を、均一分散するように十分に混合することによって得ることができる。

これらの混合方法は、各成分が十分均一に分散混合したインキを得ることができれば特に限定はないが、例えば、通常の方法で粗混合物としたあとで、常温において三本ロールなどによって十分に混練し、更に、混練時に混入した気泡を十分脱泡する方法によって好適におこなうことができる。

ポリイミドシロキサンの溶液組成物を用いる場合は、ポリイミドシロキサンを調整した反応溶液をそのまま用いてもよいし、その反応溶液を適当な有機溶媒で希釈したものを用いてもよい。尚、有機溶媒としては、沸点が１４０℃以上で２１０℃以下、特に沸点が１８０℃以上の有機溶媒が、蒸発による有機溶媒の散逸が極めて減少するので好適である。また、このような有機溶媒は、スクリーン印刷法で印刷を支障なく好適におこなううえで最適である。

【００４４】

本発明のインキは、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して硬化した塗膜を得ることができる。加熱処理方法は、好ましくは、基材表面にスクリーン印刷して所定パターンに塗布した後、６０～１２０℃好ましくは７０～１２０℃程度の温度で５～６０分間程度、次いで１２０～２１０℃好ましくは１２０～１９０℃程度の温度で５～１２０分間の２段階で加熱処理することによって好適に、微細なパターンの硬化した塗膜を得ることができる。

【００４５】

本発明のインキは、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面（基材表面）に対する傾斜角を１５°以上

、好ましくは２０°以上、特に３０°以上にすることができるから、例えば、厚さが数μｍ～数十μｍ程度の硬化した塗膜を形成する場合に、幅が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度のライン状の硬化した塗膜、径が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度の円形の硬化した塗膜、幅が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度のライン状のスペースを持った硬化した塗膜、あるいは、径が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度の円形のスペースをもった硬化した塗膜などからなる微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を製造することが可能になる。このために、本発明のインキは、微細化及び高精度な塗膜が要求されている分野において、例えば、半導体装置の製造工程やＩＣ実装部品の絶縁層及び液晶など表示装置のカラーフィルターのブラックマトリックス層を形成するために好適に用いることができる。

尚、本発明において、印刷される基材は、その目的とする用途によっていずれの材料を用いても構わない。例えば、ガラス板などの透明基材、ポリイミドフィルムやガラスエポキシ積層基板などの絶縁基材、及び、固体電子素子などを好適に挙げることができる。

【００４６】

【実施例】

次に、本発明を実施例によって更に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【００４７】

測定方法や評価方法は次の方法でおこなった。

〔複素粘性率（η^*）の測定〕

ダイナミックスペクトロメーター　ＲＤＳII（レオメトリック社製）を用いて、パラレルプレート２５ｍｍφ、プレート間隔２ｍｍ、歪１０％、温度２５℃、窒素ガス気流中、周波数スイープモードにて測定し、周波数が１ｒａｄ／ｓｅｃ及び１０ｒａｄ／ｓｅｃでの複素粘性率（η^*）を求めた。

〔溶液粘度の測定〕

Ｅ型粘度計（東京計器社製）、ＳＴローターを使用し、回転数１０ｒｐｍ、温度２５℃でおこなった。

〔印刷操作性の評価〕

高精度印刷機（マイクロテック社製）にて高精細スクリーン板を用いて、スキージスピート１５ｍｍ／ｓｅｃにてスクリーン印刷をおこなった。通常の印刷操作によって印刷が可能な場合を○、スキージによってインキをスクリーン上に均一に広げることができなかったり、版離れが悪い（基材の印刷面とスクリーンとがくっついて容易に剥がれない）場合は×とした。

〔微細なパターンの印刷性評価〕

高精度印刷機（マイクロテック社製）にて高精細スクリーン板を用いて、ガラス基材上に、厚さ５～１０μｍ程度で幅２０μｍ程度のラインと幅２０μｍ程度ののスペースとからなるパターンの塗膜が得られるように、スクリーン印刷法で印刷し、これをオーブン中８０℃で３０分間次いで１８０℃で３０分間加熱処理した。得られた塗膜のパターンを光学顕微鏡又は走査型電子顕微鏡で観察して、目的のパターンが得られた場合を○、スペースが埋まって明確なパターンが得られない場合を×とした。

〔塗膜エッジ部の印刷面に対する傾斜角の測定〕

高精度印刷機（マイクロテック社製）にて高精細スクリーン板を用いて、ガラス基材上に、厚さ５～１０μｍ程度のライン状の硬化した塗膜が得られるように、スクリーン印刷法によって印刷し次いでオーブン中８０℃で３０分間更に１８０℃で３０分間加熱処理した。この硬化した塗膜全体を覆うようにこの試料表面にエポキシ樹脂を塗布して硬化させた。次いで、この塗膜をライン方向に対して直角の断面が得られるように切削し、その断面を走査型電子顕微鏡によって観察して、基材表面と塗膜のエッジ部の傾斜面がなす傾斜角を測定した。尚、前記傾斜角は硬化した塗膜のエッジ部の最も厚みの厚い部分の厚みに対して上部３０％と下部２０％とを除いた中央部５０％部分の範囲での平均角度として求めた。

〔電気絶縁性の測定〕

表面抵抗：ＪＩＳ　Ｃ－２１０３によって測定した。

体積抵抗：ＪＩＳ　Ｃ－２１０３によって測定した。

絶縁破壊電圧：ＪＩＳ　Ｃ－２３１８によって測定した。

【００４８】

以下の各例で使用した化合物等の略号を示す。

ａ－ＢＰＤＡ：２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ＤＡＰＳｉ：α、ω－ビス（３－アミノプロピル）ポリジメチルシロキサン（アミノ当量４６０、ｎ１＝１０）

ＭＢＡＡ：ビス（３－カルボキシ－４－アミノフェニル）メタン

ＢＡＰＰ：２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン

ＴＧ：トリグライム

また、以下の各例で使用した充填材について説明する。

アエロジル　１３０：日本アエロジル社製、平均粒径は１６ｎｍの微粉状シリカ

アエロジル　５０：日本アエロジル社製、平均粒径は３０ｎｍの微粉状シリカ

硫酸バリウム　Ｂ－３０：堺化学工業社製、平均粒径は０．３μｍ

球状シリカ　アドマファインＳＯ－Ｃ２：信越石英社製、平均粒径は０．５μｍ

【００４９】

参考例１

容量５００ｍｌのガラス製フラスコに、ａ－ＢＰＤＡ５８．８４ｇ（０．２モル）、ＴＧ１１６ｇを秤取し、窒素雰囲気下、１８５℃で加熱撹拌した。これにＤＡＰＳｉ１５６．４ｇ（０．１７モル）とＴＧ５０ｇとを加え、１８５℃で２時間加熱撹拌した。更に、この反応溶液にＭＢＡＡ８．５９ｇ（０．０３モル）及びＴＧ５０ｇとを加え、１８５℃で５時間加熱撹拌した。

この反応溶液を２５℃まで冷却した。得られたポリイミドシロキサン溶液の固形分（ポリイミドシロキサン）濃度は５０．３重量％、対数粘度（０．５ｇ／１００ｍｌ）は０．１７３、溶液粘度は３５ポイズであった。

次いで、ガラス製容器にて、前記ポリイミドシロキサン溶液にＴＧを添加してポリイミドシロキサン濃度を５０重量％に調整した溶液３５ｇへ、エポキシ樹脂のエピコート１５７Ｓ０７（ジャパンエポキシレジン社製）２．１４ｇ、及び、イミダゾール系触媒のキュアゾール　２Ｅ４ＭＺ（四国化成工業社製）０．０６ｇを加え２時間撹拌した。この溶液の溶液粘度は４０ポイズであった。

【００５０】

実施例１～４

参考例１で得られた溶液に、表１に示した樹脂組成になるように充填材を加えて混合した。次いで、この組成物を三本ロールで２回処理し更に泡取り練太郎（株式会社シンキー製）を用いて公転２０００ｒｐｍ、自転６００ｒｐｍで処理して混練及び脱泡をおこなってインキを得た。

得られたインキの複素粘性率（η^*）を測定した結果を表１に示す。

これらのインキを用いてガラス基材表面にスクリーン印刷法によって印刷をおこない次いで加熱処理をおこなって所定のパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を得た。この結果から、印刷作業性、微細なパターンの印刷性、塗膜エッジ部の印刷面に対する傾斜角を評価又は測定した。その結果を表１に示す。

【００５１】

実施例３のインキを用いて微細なパターンの印刷性評価をおこなった試料について、硬化した塗膜のライン方向に直角な断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真を図２に示した。この硬化した塗膜は約２０μｍ幅で形成されていることがわかる。（この写真では、試料断面を得る時の切削によってガラス基材が破砕している。）

【００５２】

比較例１、２

充填材の添加量を表１のようにしたこと以外は、実施例１～４と同様の操作をおこなった。結果は表１のとおりであった。

【００５３】

【表１】

	インキの組成比(重量部)＊					複素粘性率(25℃)			印刷性		
	樹脂成分	アエロジル130	アエロジル50	硫酸バリウム	球状シリカ	周波数 1rad／sec (a)	周波数 10rad／sec (b)	粘度比 (a)／(b)	印刷作業性	微細なパターンの印刷性	塗膜エッジ部の傾斜角度
実施例1	参考例1 100	35	－	20	－	127000	18200	6.98	○	○	38°
実施例2	参考例1 100	－	80	30	－	90400	14500	6.23	○	○	28°
実施例3	参考例1 100	－	45	100	－	22500	4250	5.29	○	○	30°
実施例4	参考例1 100	－	45	－	250	85900	12200	7.34	○	○	35°
比較例1	参考例1 100	4	12	－	－	250	300	0.83	○	×	9°
比較例2	参考例1 100	35	－	30	－	＞300000	51200	－	×	×	－

＊インキの組成比は溶媒を除き、樹脂成分を100重量部としたときの充填材の重量部で示す。

【００５４】

実施例１のインキを用いて、スクリーン印刷法で銅箔上にこのインキを印刷し８０℃３０分間、更に、１８０℃で３０分間加熱処理して、厚みが３０μｍの硬化した塗膜を作成し、その硬化した塗膜の電気特性を測定したところ、体積抵抗は０．０４×１０^{16}Ω・ｃｍ、表面抵抗は１８．８×１０^{16}Ω以上、絶縁破壊電圧は７５ｋＶ／ｍｍと優れた絶縁特性を示した。

【００５５】

実施例５

実施例４のインキを用いて、スクリーン印刷法でガラス基材に印刷し次いで８０℃３０分間、更に、１８０℃で３０分間加熱処理をおこない、厚みが２０μｍ程度の硬化した塗膜を得た。この硬化した塗膜全体を覆うようにこの試料表面にエポキシ樹脂を塗布して硬化させた。次いで、この硬化した塗膜をライン方向に対して直角の断面が得られるように切削し、硬化した塗膜の断面を走査型電子顕微鏡によって観察した。その断面の走査型電子顕微鏡写真を図３に示す。（この写真では、試料断面を得る時の切削によってガラス基材が破砕している。）この硬化した塗膜のエッジ部は印刷面（基材表面）に対する傾斜角度が３０°以上であった。この結果から、このインキを用いてスクリーン印刷法で印刷し次いで所定の加熱処理することによって、厚みが２０μｍ程度でも、例えば、幅又は径が３０μｍ程度以下好ましくは２０μｍ～５μｍ程度のライン状又は円形のスペースを持った硬化した塗膜を得るのが可能であることがわかる。

【００５６】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したようなものであるから、以下のような効果を奏する。

すなわち、本発明のインキを用いれば、感光性樹脂組成物を用いた場合のような塗布工程、露光工程、現像工程、洗浄工程、及び、乾燥又は加熱処理工程などの複雑でコストが掛かる工程が不要であり、更に、現像や洗浄に伴ってアルカリ液などを含む大量の廃液を生じないで、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理する簡便な方法によって、基材上に微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図１】

本発明の硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角の測定方法を説明するための概略図である。

【図２】

本発明の実施例３の硬化した塗膜のエッジ部の印刷面（基材表面）に対する傾斜角を測定のための硬化した塗膜の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図３】

本発明の実施例５の硬化した塗膜の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

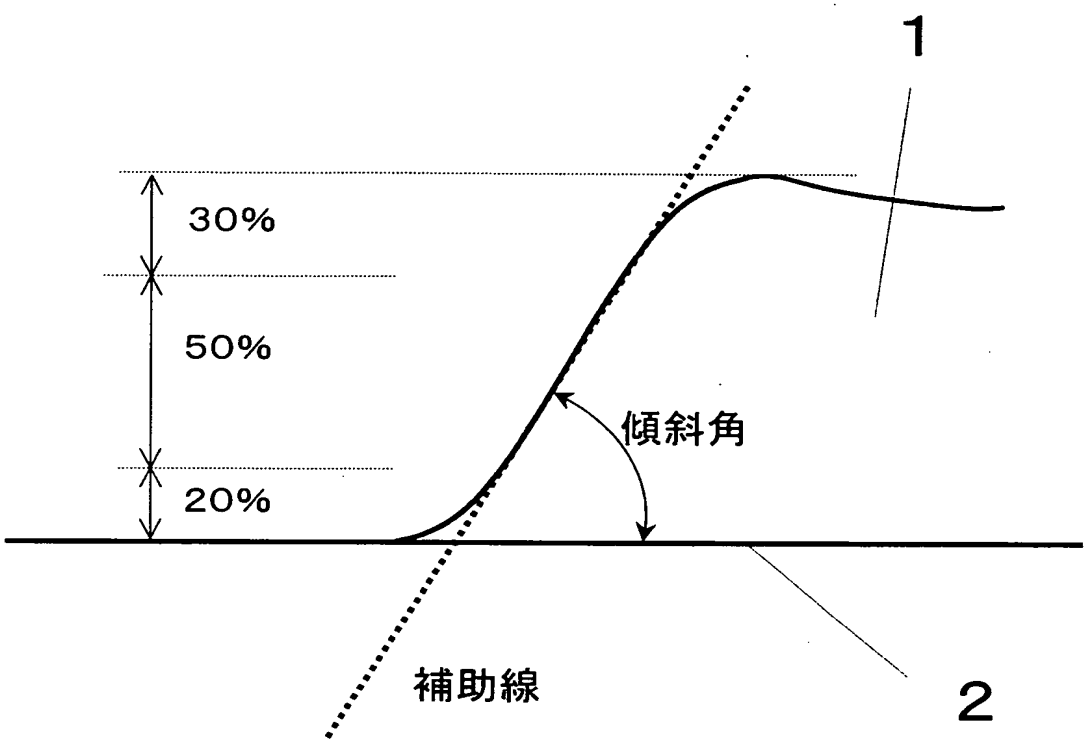
【符号の説明】

１：塗膜

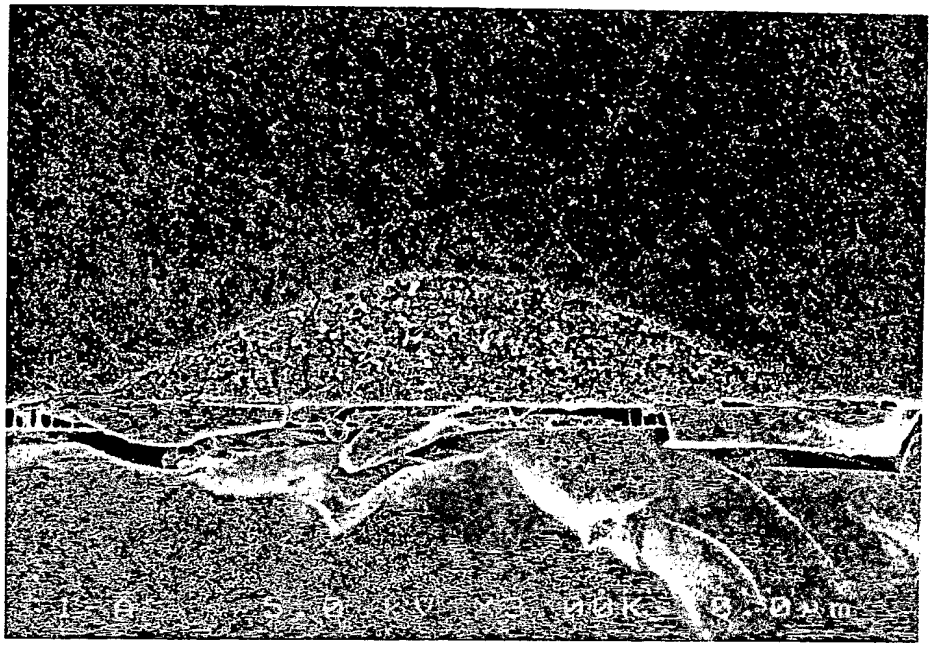
２：印刷面（基材表面）

【書類名】　　図面

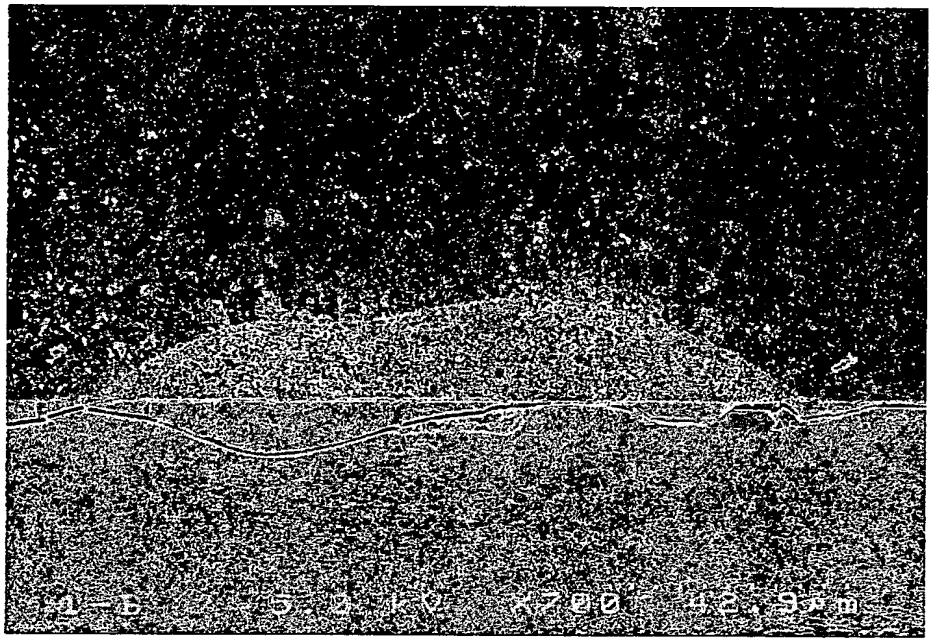
【図１】



【図２】



【図３】



【書類名】　　要約書

【要約】

【課題】　　本発明は、感光性樹脂組成物を用いた場合のような塗布工程、露光工程、現像工程、洗浄工程、及び、乾燥又は加熱処理工程などの複雑でコストが掛かる工程が不要であり、更に、現像や洗浄に伴ってアルカリ液などを含む大量の廃液を生じないで、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理する簡便な方法によって、基材上に微細なパターンを持った硬化した塗膜からなる印刷物を製造することができるインキを提供することを目的とする。

【解決手段】　　樹脂成分と微細な充填材とを含んで構成され、スクリーン印刷法によって印刷し次いで加熱処理して得られる硬化した塗膜のエッジ部の印刷面に対する傾斜角が１５°以上であるインキ。

【選択図】　　なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願２００２－２９５８９１
受付番号	５０２０１５２０３５９
書類名	特許願
担当官	第六担当上席　　００９５
作成日	平成１４年１０月１０日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】　平成14年10月 9日

次頁無

特願２００２－２９５８９１

出　願　人　履　歴　情　報

識別番号　　［０００００２０６］

１．変更年月日　　２００１年　１月　４日
［変更理由］　　住所変更
住　所　　山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
氏　名　　宇部興産株式会社